

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-131405

⑤Int.Cl. ¹ H 01 B 1/16 C 03 C 8/18 H 05 K 1/09 // C 03 C 3/07	識別記号 8222-5E 6674-4G A-6679-5F 6674-4G	厅内整理番号 ⑬公開 昭和63年(1988)6月3日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
--	--	--

⑭発明の名称 導体用組成物

⑮特 願 昭61-275301

⑯出 願 昭61(1986)11月20日

⑰発明者 千葉 次郎 神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3343
 ⑰発明者 川上 圭一 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20-4
 ⑰発明者 中田 宏志 千葉県船橋市東中山2-13-21
 ⑰出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑰代理人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

導体用組成物

B₂O₃ 0~6B₂O 0~3

(BはLi, Na, Kの少なくとも1者)

2. 特許請求の範囲

ZnO 0~10

TiO₂ + SnO₂ 0~5

からなる特許請求の範囲第1項又は第3項記載の組成物。

(5) 前記低次酸化物及び前記低次酸化物は重量%表示で、

Cr₂O₃ 0.1~3V₂O₃ 0.005~0.3

W 0~0.18

からなる特許請求の範囲第1項又は第4項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

(1) 重量%表示で本質的にCu粉末80~92、ガラス粉末0.5~8、多原子価金属の低次酸化物0.01~4.5、無機の非酸化物0~1、及び有機バインダー5~20からなる導体用組成物。

(2) 前記低次酸化物は、FeO, MnO, V₂O₃, Cr₂O₃, CeO₂, Sb₂O₃, As₂O₃, NiO, SnO, Cu₂Oから選ばれた少なくとも1者である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 前記非酸化物はCr, W, ZrB₂、及びSiCから選ばれた少なくとも1者である特許請求の範囲第2項記載の組成物。

(4) 前記ガラス粉末は重量%表示で

本発明はアルミナ等セラミクス基板上へスクリーン印刷し、乾燥・焼成によりCu厚膜導体を基板上に形成するCu導体ペーストに関する。

PbO 45~85
SiO₂ 20~40
Al₂O₃ 0.1~5

【従来の技術】

Cu導体は、酸化防止上通常 1~10ppm の酸素を含有するN₂雰囲気で焼成され、ハンドラブル性、基板との接着性およびシート抵抗の安定性さらに高信頼性が要求される。従来の市販品はこれら特性において、ハンドラブル性が再焼成することによって低下したり、また接着強度がAg-Pd導体に比し低かったり必ずしも全ての特性を満足できる物がなかった。

【発明の解決しようとする問題点】

前記のとおり、従来のCuペーストの不都合は初期特性における接着強度特性が低いこと、あるいはRefire (N₂中、900 °C、10分焼成) により接着強度の低下、ハンドラブル性の低下さらに信頼性 (例えば 150°C、200 時間の高温放置) テストにおける特性低下等があった。

本発明は前記従来のペーストが有していた問題を解決し、基板との接着強度が高く再焼成による接着強度の低下、ハンドラブル性の低下等の極めて少ない導体ペースト組成物を提供すること

平均粒径は 1 μm より小さいとスクリーン印刷に適するペースト特性とするための有機バインダーを多く必要とし好ましくなく、一方 4 μm を越えると導体の緻密性が低下しシート抵抗値が高くなるので好ましくない。望ましくは 1~4 μm である。

ガラス粉末は焼成によりCu粉末を基板に接着するバインダーであり、0.5重量%より少ないと接着強度が低く、8重量%より多いとシート抵抗値が高くなると共にハンドラブル性が低下するので好ましくない。より望ましい範囲は 83~88% である。

ガラス粉末の粒径は大き過ぎても小さ過ぎてもシート抵抗値が高くなると共にハンドラブル性が低下するので好ましくない。平均粒径で 2~4 μm の範囲が望ましい。

ガラス粉末としては、軟化温度が低くなり過ぎると導体のハンドラブル性が低下し、軟化温度が高くなり過ぎると流動性が低下しシート抵抗値が高くなると共に接着強度が低下するので好

とを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、重量%表示で本質的にCu粉末 80~92、ガラス粉末 0.5~8、多原子価金属の低次酸化物 0.01~4.5、無機の非酸化物 0~1、及び有機バインダー 5~20からなる導体用組成物を提供するものである。

本発明におけるCu粉末は導体を構成する主成分であり、Cu粉末が80重量%より少ないとCu厚膜導体のシート抵抗が高くなり好ましくない。一方 92重量%より多くすることはペースト中の有機バインダーが少くなりすぎスクリーン印刷の印刷性が低下し好ましくない。85~90重量%の範囲が特に望ましい。Cu粉末は基本的に球状の方が有機バインダー量を低減でき且つそれ故Cu濃度を高くでき、シート抵抗を低く抑えることができるので好ましい。かかる形態としては、同一粉末における最小径 r と最大径 R の比 R/r が 1.5 以下であれば球状粉末と実質的に同一の効果が期待される。なお、Cu粉末の

ましくない。好ましくはDTA特性より求めた軟化点が 500~850 °C の範囲が好ましい。

更に、上記特性を有し熱膨張係数が $80 \times 10^{-7} / °C$ (25~400 °C の平均値) 以下であるものが特に好ましい。その理由は熱膨張率係数が上記値より大きくなり過ぎると、アルミナ等セラミクス基板のそれよりも高くなり、接着強度が低下するので好ましくないからである。

かかる特性を有するガラスとしては次の組成のものが望ましい。即ち重量%表示でPbO 45~85、SiO₂ 20~40、Al₂O₃ 0.1~5、B₂O₃ 0~8、R₂O (RはLi、K、Na の 1 者) 0~3、ZnO 0~10、TiO₂ + SnO₂ 0~5 からなる。

PbO : 45%より少ないとガラス軟化点が高くなり過ぎ、接着強度特性が低下する。一方 85%より多いと低軟化点になり過ぎるとともに熱膨張係数が大きくなり過ぎ基板のそれと整合しなくなるので好ましくない。望ましくは 47~83 である。

SiO₂ : 20%より少ないと熱膨張係数が大きくな

り過ぎ接着強度が低下する。一方40%より多いと軟化点が高くなり過ぎ接着強度特性が低下する。望ましくは22~38%である。

Al_2O_3 : 0.1%より少ないとガラス溶解成形工程で失透する恐れがあり好ましくない。一方5%より多いとガラス軟化点が高くなり過ぎ好ましくない。望ましくは0.5~4.5%である。

B_2O_3 : フラックス成分として使用しても良いが、8%を越えると熱膨張が大きくなり過ぎ好ましくない。

B_2O (R-Li, Na, Kの一者) : フラックス成分として用いる他、ガラスの耐酸性向上化の狙いで用いる。但し3%より多いと熱膨張係数が大きくなり過ぎるので好ましくない。

ZnO : フラックス成分として用いる他、ガラスの化学的安定化のために用いることができる。但し、10%より多いとガラス焼

成化物の含有量が1%を越えると基板との接着強度が著しく低下するので好ましくない。かゝる非酸化物として特に効果の優れているものは Cr , W , ZrB_2 , SiC であり、これらが単独で使用され又は二者以上が併用される。

以上の内で特に望ましい多原子価の低次酸化物及び非酸化物の組合せは次の通りである。

Cr_2O_3	0.1~3
V_2O_3	0.005~0.3
W	0~0.18

かゝる酸化物、非酸化物の粒径は平均で0.5~1μmのものが好ましい。

有機バインダーは印刷された導体を焼成されるまで基板に接着保持しておくためのものでその含有量が5%より少ないとその保持力が低下し、20%を越えると銅含有量が低下し印刷焼成後の膜厚が薄くなりシート抵抗が増加するので好ましくない。

かゝる有機バインダーとしては特に固定されず、エチルセルローズをα-テルピネオール等

成過程において結晶化し易くなり流動性が損なわれることより接着強度が低下するので好ましくない。

Ta_2O_5 - SnO_2 : ガラスの化学的安定性の向上を目的に5%以内であれば差し仕えない。但し5%より多いとガラスの軟化点が高くなりすぎ好ましくない。

多原子価の低次酸化物は焼成の際Cu粉末の表面が酸化するのを防ぐ効果があり、かゝる酸化物が、0.01%より少ないとその効果が充分に得られず好ましくない。一方その含有量が4.5%を越えるとシート抵抗の増加あるいは基板との接着強度の低下が起こるので好ましくない。

かゝる酸化物としては、入手及び取扱が比較的容易であることから FeO , MoO_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , NiO , SnO , Cu_2O を単独で使用し又は2者以上を併用するのが好ましい。

無機の非酸化物は必須ではないが添加することにより前記酸化物と同様Cu粉末の表面が酸化するのを防ぐ効果がある。しかしながらかゝる非

の溶剤に溶かしたもののが使用される。

本発明による組成物は上記成分の総量が94重量%以上であればよく、残部6%については、例えば Bi_2O_3 , CuO 等を添加し接着力を向上することができる。

[作用]

多原子価金属の低次酸化物の効果および非酸化物の効果は特にハンドル性に認められる。この作用の概念としては、これら成分が無い場合にはハンドル性が著しく悪いことから、Cu粉末の表面の酸化が起こる前にあるいは一部酸化し Cu_2O ないし CuO になったとしてもこれら成分が雰囲気の酸素あるいはCu表面の酸素を奪うことによってCu表面の酸化を防止すると考えられる。

[実施例]

Cu粉末、ガラス粉末多原子価金属低次酸化物、無機の非酸化物及び有機バインダーを秤量し、混練する。

使用したガラス粉末の組成は重量%表示で

PbO 80, SiO₂ 33, Al₂O₃ 2, B₂O₃ 4, K₂O 0.5, Na₂O 0.5であった。

有機バインダーは一般的に知られているエチルセルローズを溶剤としてテルピネオールあるいはトリメチルペンタジオールモノイソブチレートを用いて溶かしたビヒクルを用いた。通常均一分散化のために3本ローラにより2~5回通す。ペースト粘度はスクリーン印刷に適する15~20Fcps(25°C, 10rps回転粘度型)とした。得られた鋼ペーストは200メッシュ~325メッシュのスクリーン版にて80%アルミナ基板上に印刷し、120°C、15分の乾燥の後4~6ppmのO₂濃度のN₂雰囲気中にて、800°C10分の焼成を行なった。焼成後の厚膜Cu導体の良否の判定は次の内容で行なった。

I. 初期特性

a) 表面外観

○：全面銅色光沢

△：部分的に酸化変色有り

×：全面酸化変色

b) シート抵抗：YGP製L.C.Rメータによる実測値(Ω/□)

c) ハンダ濡れ：80Pb/40Snハンダ、240±5°C、5secディップフラッシュ タムラ化研SA-100

d) 接着強度：0.8φ軟鋼線を導体にハンダ付しその鋼線を垂直折り曲げ後引張り試験

III. 信頼性テスト

a) Refire特性(900°C、10分 N₂中 3回焼成)

b) 150°C、200H高温放置

c) 冷熱試験

d) PCT試験

これらの組成物及びその測定結果を表1に示す。同表には比較例も併記した。同表より明らかなように本発明による組成物はハンダ濡れ性、導体との接着強度、表面外観に優れる。

表 - 1

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成・構成 (wt%)	Co粉	88	85	82	85	85	84	84	87	83
	ガラス粉末	1	2.5	2	2	3	5	0.5	3	4
	酸化物、非酸化物	CaO:2.9 V ₂ O ₅ :0.1	FeO:1.0 V ₂ O ₅ :0.5	Cr:0.5 CaO:2.5	V ₂ O ₅ :0.1 Bi ₂ O ₃ :2.0	CaO:1 NiO:1	SnO:0.05 MnO:0.05	CaO:2.5 Bi ₂ O ₃ :1.5	ZrO ₂ :0.1 Sb ₂ O ₃ :0.01	SiC:0.01 V ₂ O ₅ :0.101
	ビーグル	8	11	16	10	18	11	12	10	13
初期特性	表面外観	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	シート抵抗(Ω/□)	2.0	2.1	2.2	2.2	2.1	2.3	2.2	2.1	2.2
	ハンダ濡れ(%)	100	90	90	100	90	80	80	100	100
	接着強度 kg/2mm□	2.8	3.0	3.1	3.0	2.8	2.8	2.5	3.1	2.9
再焼成後特性	表面外観	○	○	○	○	○	△	△	○	○
	シート抵抗(Ω/□)	2.2	2.2	2.4	2.3	2.4	2.8	2.5	2.2	2.
	ハンダ濡れ(%)	80	80	80	80	80	70	80	90	90
	接着強度 kg/2mm□	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8	2.4	2.4	2.9	2.7
高温放置後 接着強度 kg/2mm□		2.8	2.8	2.8	2.5	2.5	2.4	2.3	2.7	2.8
冷却サイクル後 接着強度 kg/2mm□		2.3	2.5	2.6	2.2	2.2	2.1	2.1	2.5	2.3
PCT後 接着強度 kg/2mm□		2.1	2.1	2.2	2.0	2.1	2.0	2.0	2.2	2.1

表-1 (続き)

構成 特性		No.	10	11	12	13	14	15	比較例 1	比較例 2
組成・構成 (wt%)	Cu 粉	85	85	85	85	85	85	85	82	80
	ガラス 粉末	1	3	3	4	4	3	0.1	10	
	酸化物、非酸化物	Cr ₂ O ₃ :0.1 V ₂ O ₃ :0.01 W :0.01 Cu ₂ O :0.5	Cr ₂ O ₃ :0.3 V ₂ O ₃ :0.01 W :0.005 CuO :0.5	Cr ₂ O ₃ :0.5 V ₂ O ₃ :0.005 W :0.015 CuO :1	Cr ₂ O ₃ : 1 V ₂ O ₃ :0.03 W :0.01 Cu ₂ O : 1	Cr ₂ O ₃ : 3 V ₂ O ₃ :0.05 W : 1 Bi ₂ O ₃ : 1	Cr ₂ O ₃ : 2 V ₂ O ₃ :0.1 W : 1 Bi ₂ O ₃ : 0.5	Cr ₂ O ₃ : 3 V ₂ O ₃ :0.05 W :0.05 Cu ₂ O :0.05	Cr ₂ O ₃ :0.01 FeO :0.1	— —
	ピークル	8	11	14	10	10	11	12	10	
初期特性	表面外観	○	○	○	○	○	○	△	×	
	シート抵抗 (mΩ□)	1.8	1.8	1.8	1.7	2.0	1.7	2.4	2.7	
	ハング腐れ (%)	100	100	100	100	100	100	80	0	
	接着強度 Kg/2mm□	2.8	3.0	3.5	3.0	3.5	3.2	<0.5	—	
再焼成後特性	表面外観	○	○	○	○	○	△	×	×	
	シート抵抗 (mΩ□)	2.2	2.2	2.4	2.3	2.4	2.8	3.2	3.8	
	ハング腐れ (%)	80	80	80	80	80	80	0	0	
	接着強度 Kg/2mm□	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8	2.4	—	—	
高温放置後 接着強度 Kg/2mm□		2.3	2.2	2.4	2.6	2.7	2.3	2.4	2.5	
冷熱サイクル後 接着強度 Kg/2mm□		2.1	2.2	2.5	2.3	2.1	2.2	2.1	2.2	
P C T 後 接着強度 Kg/2mm□		2.3	2.1	2.5	2.1	2.1	2.0	1.9	2.0	

【発明の効果】

本発明による鋼導体ベーストは初期特性とともに寿命信頼性に優れる。特に、ハング腐れ、接着強度特性は従来品に比し高性能であることが認められる。

代理人 梅村繁

